

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-64029

(43) 公開日 平成7年(1995)3月10日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 C 7/04				
C 0 8 F 30/08	MNU			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平5-207838

(22) 出願日 平成5年(1993)8月23日

(71) 出願人 000138082

株式会社メニコン

愛知県名古屋市中区葵3丁目21番19号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 神谷 尚孝

愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号

株式会社メニコン枇杷島研究所内

(72) 発明者 長縄 美雪

愛知県名古屋市西区枇杷島三丁目12番7号

株式会社メニコン枇杷島研究所内

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コンタクトレンズ

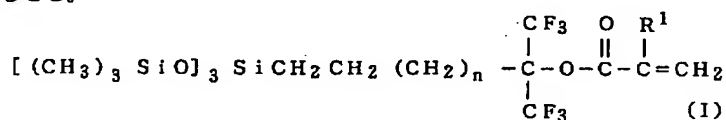
(57) 【要約】

【目的】 酸素透過性が高く、耐汚染性にすぐれたコンタクトレンズを提供すること。

* 【構成】 一般式 (I) :

【化8】

*



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基、nは0または1を示す) で表わされる含フッ素シリコーンを必須成分

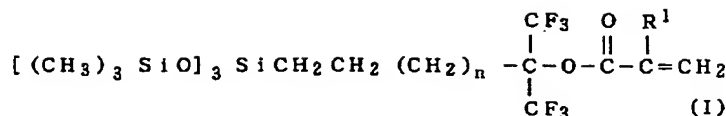
とした共重合成分を重合した共重合体からなるコンタクトレンズ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(Ⅰ)：

*【化1】

*



(式中、R¹ は水素原子またはメチル基、nは0または1を示す)で表わされる含フッ素シリコーンを必須成分とした共重合成分を重合した共重合体からなるコンタクトレンズ。

【請求項2】 共重合成分がアルキル(メタ)アクリレート、フルオロアルキル(メタ)アクリレート、シリコン含有(メタ)アクリレート、スチレン、アルキルスチレン、フルオロアルキルスチレン、シリコン含有スチレン、(メタ)アクリルアミドおよびN-ビニルラクタムから選ばれた少なくとも1種を含有したものである請求項1記載のコンタクトレンズ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、コンタクトレンズに関する。さらに詳しくは、酸素透過性が高く、耐汚染性にすぐれたコンタクトレンズに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ハードコンタクトレンズの酸素透過性を向上させたものとして、側鎖にシロキサン結合を有する(メタ)アクリレートを主成分とし、メチルメタクリレートなどのアルキル(メタ)アクリレートを共重させたハードコンタクトレンズが知られている。

【0003】しかしながら、かかるハードコンタクトレンズは、タンパク質や脂質の付着がおこるうえに、酸素透過性が不充分であった。

【0004】そこで、より一層の酸素透過性の向上が図られたハードコンタクトレンズとして、シロキサン結合を有する(メタ)アクリレートとフッ素含有(メタ)アクリレートの共重合体からなるハードコンタクトレンズ※

※が提案されており、今日のハードコンタクトレンズの主流をなしている。

10 【0005】前記ハードコンタクトレンズは、確かに酸素透過性にすぐれたものであるが、さらに一層酸素透過性にすぐれたハードコンタクトレンズの開発が期待されている。

【0006】また、従来、ソフトコンタクトレンズとしては、ヒドロキシエチルメタクリレート、N-ビニルピロリドンなどを主成分とした共重合体からなるものが主として提案されている。

【0007】しかしながら、かかるソフトコンタクトレンズは、酸素透過性が充分ではないため、酸素透過性を補うことを目的としてさらに含水率を高めたものが提案されているが、含水率を高めたばかりには、該ソフトコンタクトレンズが雑菌などによって汚染されやすくなるという問題がある。

【0008】

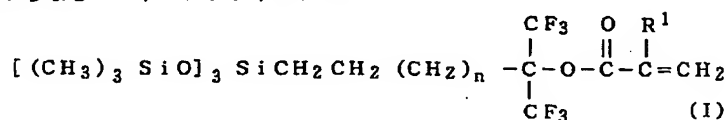
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、酸素透過性が高く、耐汚染性にすぐれたハードコンタクトレンズや、従来と同程度の含水率であっても酸素透過性にすぐれると同時に、耐汚染性にもすぐれたソフトコンタクトレンズを提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、一般式(Ⅰ)：

【0010】

【化2】



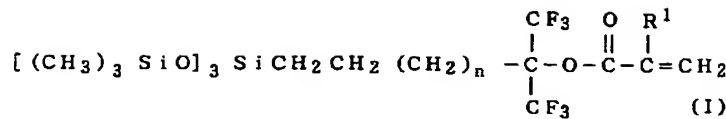
【0011】(式中、R¹ は水素原子またはメチル基、nは0または1を示す)で表わされる含フッ素シリコーンを必須成分とした共重合成分を重合した共重合体からなるコンタクトレンズに関する。

【0012】

【作用および実施例】本発明のコンタクトレンズは、前記したように、一般式(Ⅰ)：

【0013】

【化3】

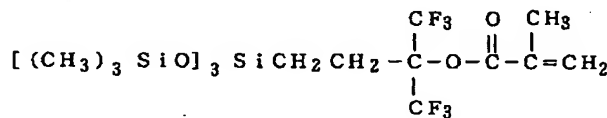
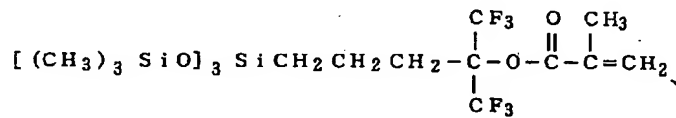
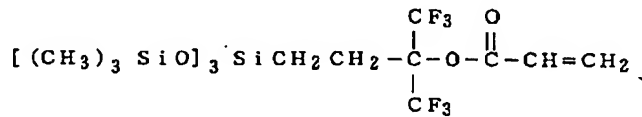
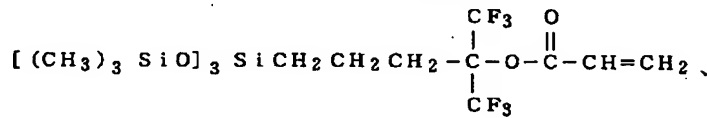


【0014】(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基、 n は0または1を示す)で表わされる含フッ素シリコーンを必須成分とした共重合成分を重合した共重合体からなるものである。

*【0015】前記一般式(I)で表わされる含フッ素シリコーンの具体例としては、

【0016】

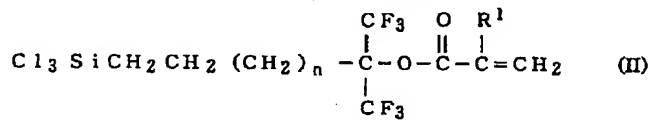
【化4】



【0017】があげられ、これらの含フッ素シリコーンは、たとえば一般式(II)：

*【0018】

※【化5】



【0019】(式中、 R^1 および n は前記と同じ)で表わされる含フッ素シリコーンと、トリメチルクロロシランとを反応させることによってえられる。

【0020】本発明においては、前記一般式(I)で表わされる含フッ素シリコーンを必須成分として用いた点に大きな特徴があり、かかる含フッ素シリコーンを用いたばあいには、えられるコンタクトレンズは、酸素透過性が高く、耐汚染性にすぐれたものとなる。

【0021】前記一般式(I)で表わされる含フッ素シリコーンの配合量は、あまりにも少ないばあいには、高酸素透過性のコンタクトレンズがえられにくくなり、また耐汚染性の向上効果が発現されにくくなる傾向があり、またあまりにも多いばあいには、ハードコンタクトレンズのばあいには機械的強度が低下し、ソフトコンタクトレンズのばあいにはそれをうるために通常用いられる親水性成分の配合量が相対的に少なくなり、柔軟性に劣るようになる傾向があるので、その他の共重合成分の

種類にもよるが、通常全共重合成分100部(重量部、以下同様)に対して20~80部、なかんづく30~75部であることが好ましい。

【0022】前記含フッ素シリコーン以外の共重合成分としては、たとえばアルキル(メタ)アクリレート、フルオロアルキル(メタ)アクリレート、シリコン含有(メタ)アクリレート、スチレン、アルキルスチレン、フルオロアルキルスチレン、シリコン含有スチレン、(メタ)アクリルアミド、N-ビニルラクタムなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。これらのその他の共重合成分は、えられるコンタクトレンズに要求される性質に応じて適宜選択して用いることが好ましい。

【0023】なお、本発明のコンタクトレンズに用いられる前記含フッ素シリコーン以外の共重合成分の総量は、共重合成分全量から含フッ素シリコーンの使用量を除いた量である。

【0024】たとえば、硬度を調節して硬質性または軟質性や柔軟性をえられるコンタクトレンズに付与するばあいには、たとえばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、*n*-ドデシル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、*tert*-ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-エトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、エチルチオエチル（メタ）アクリレート、メチルチオエチル（メタ）アクリレートなどの直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート、アルキルチオアルキル（メタ）アクリレート；スチレン； α -メチルスチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、*n*-ブチルスチレン、*t*-ブチルスチレン、イソブチルスチレン、ペンチルスチレン、メチル- α -メチルスチレン、エチル- α -メチルスチレン、プロピル- α -メチルスチレン、ブチル- α -メチルスチレン、*t*-ブチル- α -メチルスチレン、イソブチル- α -メチルスチレン、ペンチル- α -メチルスチレンなどのアルキルスチレンなどがあげられ、これらは単独または2種以上を混合して用いることができる。これらの他の共重合成分の配合量は、全共重合成分100部に対して5~60部、なかんづく10~50部であることが好ましい。かかる配合量は、前記下限値よりも少ないばあいには、えられるコンタクトレンズが脆くなる傾向があり、また前記上限値よりも多いばあいには、相対的に前記含フッ素シリコンの配合量が少なくなってコンタクトレンズの酸素透過性が低下する傾向がある。

【0025】また、えられるコンタクトレンズにさらに酸素透過性を補助的に付与させるばあいには、たとえばペンタメチルジシロキサニルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、モノ（メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ）ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリス〔メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕シリルプロピル（メタ）アクリレート、メチ

10

20

30

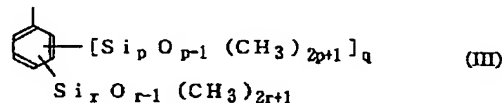
40

50

ル〔ビス（トリメチルシロキシ）〕シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、モノ〔メチルビス（トリメチルシロキシ）シロキシ〕ビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルエチルテトラメチルジシロキサニルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルメチル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシリルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、ペンタメチルジシロキサニルプロピルグリセリル（メタ）アクリレート、メチルビス（トリメチルシロキシ）シリルエチルテトラメチルジシロキサニルメチル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキサニルプロピル（メタ）アクリレート、テトラメチルトリイソプロピルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルプロピル（メタ）アクリレート、トリメチルシロキシジメチルシリルプロピル（メタ）アクリレートなどのシリコン含有（メタ）アクリレート；トリメチルビニルシランなどのアルキルビニルシラン；一般式（III）：

【0026】

【化6】

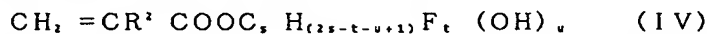
 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 

【0027】（式中、*p*は1~15の整数、*q*は0または1、*r*は1~15の整数を示す）で表わされるシリコン含有スチレンなどが用いられる。一般式（III）で表わされるシリコン含有スチレンにおいては、*p*または*r*が16以上の整数であるばあいには、その精製や合成が困難となり、さらにはえられるコンタクトレンズの硬度が低下する傾向があり、また*q*が2以上の整数であるばあいには、該シリコン含有スチレンの合成が困難となる傾向がある。

【0028】前記一般式（III）で表わされるシリコン含有スチレンの代表例としては、たとえばトリス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、ビス（トリメチルシロキシ）メチルシリルスチレン、（トリメチルシロキシ）ジメチルシリルスチレン、トリメチルシリルスチレン、トリス（トリメチルシロキシ）シロキサニルジメチルシリルスチレン、〔ビス（トリメチルシロキシ）メチルシロキサニル〕ジメチルシリルスチレン、ペンタメチルジシロキサニルスチレン、ヘプタメチルトリシロキサニルスチレン、ノナメチルテトラシロキサニルスチレン、ペンタデカメチルヘプタシロキサニルスチレン、ヘンエイコサメチルデカシロキサニルスチレン、ヘプタコサメチルトリデカシロキサニルスチレン、ヘントリアコ

ンタメチルペンタデカシロキサニルスチレン、トリメチルシロキシペンタメチルジシロキシメチルシリルスチレン、トリス（ペンタメチルジシロキシ）シリルスチレン、（トリストリメチルシロキシ）シロキサニルビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、ビス（ヘプタメチルトリシロキシ）メチルシリルスチレン、トリス（メチルビストリメチルシロキシシロキシ）シリルスチレン、トリメチルシロキシビス（トリストリメチルシロキシシロキシ）シリルスチレン、ヘプタキス（トリメチルシロキシ）トリシロキサニルスチレン、ノナメチルテトラシロキシウンデシルメチルペンタシロキシメチルシリルスチレン、トリス（トリストリメチルシロキシシロキシ）シリルスチレン、（トリストリメチルシロキシヘキサメチル）テトラシロキシ（トリストリメチルシロキシ）シロキシトリメチルシロキシシリルスチレン、ノナキス（トリメチルシロキシ）テトラシロキサニルスチレン、ビス（トリデカメチルヘキサシロキシ）メチルシリルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキサニルスチレン、ヘプタメチルシクロテトラシロキシビス（トリメチルシロキシ）シリルスチレン、トリプロピルテトラメチルシクロテトラシロキサニルスチレンなどがあげられる。これらの他の共重合成分の使用量は、全共重合成分100部に対して2~50部、なかんづく5~40部であることが好ましい。かかる配合量は、前記下限値よりも少ないばあいには、前記他の共重合成分を添加することによる酸素透過性の向上効果があまり望めなくなる傾向があり、また前記上限値よりも多いばあいには、相対的に前記含フッ素シリコンの配合量が少なくなって耐汚染性が低下する傾向がある。

【0029】また、えられるコンタクトレンズ、とくにハードコンタクトレンズには親水性を付与させ、ソフトコンタクトレンズの含水率を高めるばあいには、たとえばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどの水酸基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸；（メタ）アクリルアミド；N-メチル（メタ）アクリル*



（式中、R²は水素原子またはメチル基、sは1~15の整数、tは1~(2s+1)の整数、uは0~2の整数を示す）で表わされるフルオロアルキル（メタ）アクリレート、フルオロアルキルスチレンなどが用いられる。

【0031】前記一般式（IV）で表わされるフルオロアルキル（メタ）アクリレートの具体例としては、たとえば2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレ

*アミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドなどのN-モノ置換（メタ）アクリルアミド；N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル-N-アミノエチル（メタ）アクリルアミドなどのN, N-ジ置換（メタ）アクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド；（メタ）アクリロイルオキシエチルアミンなどの（メタ）アクリロイルオキシアルキルアミン；N-メチル（メタ）アクリロイルオキシエチルアミンなどのN-モノ置換（メタ）アクリロイルオキシアルキルアミン；N, N-ジメチル（メタ）アクリロイルオキシエチルアミンなどのN, N-ジ置換アルキルアミン；N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリジン、N-ビニルカプロラクタムなどのN-ビニルラクタムなどを用いることができる。また、2, 3-0-イソプロピリデングリセロール（メタ）アクリレート、2-メチル-2-エチル-4-（メタ）アクリルオキシメチル-1, 3-ジオキソラン、メチル-2, 3-0-イソプロピリデングリセロール（メタ）アクリレートなどのジヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート中の2個のヒドロキシル基をケタール化した化合物なども、前記親水性基を含有した（メタ）アクリル系モノマーと同等の効果を発揮させるものとしてあげられる。これらのモノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また前記モノマーのなかでは、（メタ）アクリルアミドが好ましい。これらの他の共重合成分の配合量は、ハードコンタクトレンズのばあいには、全共重合成分100部に対して2~30部、なかんづく3~20部であることが好ましく、またソフトコンタクトレンズのばあいには、全共重合成分100部に対して20~80部、なかんづく25~70部であることが好ましい。かかる配合量は、それぞれ前記下限値よりも少ないばあいには、前記他の共重合成分を添加することによる親水性または含水率の向上効果があまり望めなくなる傾向があり、またそれぞれ前記上限値よりも多いばあいには、相対的に前記含フッ素シリコンの配合量が少なくなってコンタクトレンズの高酸素透過性およびすぐれた耐汚染性が望めなくなる傾向がある。

【0030】また、えられるコンタクトレンズにさらに耐汚染性を付与させるばあいには、たとえば、一般式（IV）：

1-ト, 2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-ペンチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ヘキシル（メタ）アクリレート、2, 3, 4, 5, 5, 5-ヘキサフルオロ-2, 4-ビス（トリフルオロメチル）ペンチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 4, 4

-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、2、
 2、2、2'、2'、2'-ヘキサフルオロイソプロピ
 ル(メタ)アクリレート、2、2、3、3、4、4、4
 -ヘプタフルオロブチル(メタ)アクリレート、2、
 2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロベンチル
 (メタ)アクリレート、2、2、3、3、4、4、5、
 5、5-ノナフルオロベンチル(メタ)アクリレート、
 2、2、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7-ド
 デカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、3、3、
 4、4、5、5、6、6、7、7、8、8-ドデカフル
 オロオクチル(メタ)アクリレート、3、3、4、4、
 5、5、6、6、7、7、8、8、8-トリデカフルオ
 ロオクチル(メタ)アクリレート、2、2、3、3、
 4、4、5、5、6、6、7、7、7-トリデカフルオ
 ロヘプチル(メタ)アクリレート、3、3、4、4、
 5、5、6、6、7、7、8、8、9、9、10、10
 -ヘキサデカフルオロデシル(メタ)アクリレート、
 3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、8、
 9、9、10、10、10-ヘプタデカフルオロデシル
 (メタ)アクリレート、3、3、4、4、5、5、6、
 6、7、7、8、8、9、9、10、10、11、11
 -オクタデカフルオロウンデシル(メタ)アクリレ
 ート、3、3、4、4、5、5、6、6、7、7、8、
 8、9、9、10、10、11、11、11-ノナデカ
 フルオロウンデシル(メタ)アクリレート、3、3、
 4、4、5、5、6、6、7、7、8、8、9、9、1
 0、10、11、11、12、12-エイコサフルオロ
 ドデシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-4、
 4、5、5、6、7、7、7-オクタフルオロ-6-トリ
 フルオロメチルヘプチル(メタ)アクリレート、2-
 ヒドロキシ-4、4、5、5、6、6、7、7、8、
 9、9、9-ドデカフルオロ-8-トリフルオロメチル
 ノニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-4、
 4、5、5、6、6、7、7、8、8、9、9、10、
 11、11、11-ヘキサデカフルオロ-10-トリフ
 ルオロメチルウンデシル(メタ)アクリレートなどがあ
 げられる。前記フルオロアルキル(メタ)アクリレート
 の配合量は、全共重合成分100部に対して5~50
 部、なかんづく10~40部であることが好ましい。か
 かる配合量は、前記下限値よりも少ないばあいには、フル
 オロアルキル(メタ)アクリレートを用いたことによ
 るえられるコンタクトレンズにおける耐汚染性の向上効
 果が充分に発現されなくなる傾向があり、また前記上限
 値よりも多いばあいには、相対的に前記含フッ素シリコ
 ーンの配合量が少なくなってコンタクトレンズの高酸素
 透過性が望めなくなる傾向がある。
 【0032】また前記フルオロアルキルスチレンとして
 は、たとえば2、2、2-トリフルオロエチルスチレ
 ン、2、2、3、3-テトラフルオロプロピルスチレ
 ン、2、2、3、3-テトラフルオロ-*tert*-ベンチルス

チレン、2、2、3、4、4、4-ヘキサフルオロブチ
 ルスチレン、2、2、3、4、4、4-ヘキサフルオロ
 -*tert*-ヘキシルスチレン、2、2、3、3、4、4-ヘ
 キサフルオロブチルスチレン、2、2、2、2'、2'
 '、2'-ヘキサフルオロイソプロピルスチレン、2、
 2、3、3、4、4、4-ヘプタフルオロブチルスチレ
 ン、2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロ
 ベンチルスチレン、2、2、3、3、4、4、5、5、
 5-ノナフルオロベンチルスチレンなどがあげられる。
 前記フルオロアルキルスチレンの配合量は、全共重合成
 分100部に対して5~50部、なかんづく10~40
 部であることが好ましい。かかる配合量は、前記下限値
 よりも少ないばあいには、フルオロアルキルスチレンを
 用いたことによるえられるコンタクトレンズにおける耐
 汚染性の向上効果が充分に発現されなくなる傾向があ
 り、また前記上限値よりも多いばあいには、相対的に前
 記含フッ素シリコーンの配合量が少なくなってコンタク
 トレンズの高酸素透過性が望めなくなる傾向がある。
 【0033】また、えられるコンタクトレンズに向上し
 た機械的強度と耐久性を付与させるばあいには、他の共
 重合成分として、たとえばエチレングリコールジ(メ
 タ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)ア
 クリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリ
 レート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレ
 ート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、
 アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレ
 ート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレ
 ート、メタクリロイルオキシエチルアクリレート、ジビ
 ニルベンゼン、ジアリルフタレート、アジピン酸ジアリ
 ル、トリアリルイソシアヌレート、 α -メチレン-N-
 ビニルピロリドン、4-ビニルベンジル(メタ)アクリ
 レート、3-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、
 2、2-ビス(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニ
 ル)ヘキサフルオロプロパン、2、2-ビス(m-(メ
 タ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロ
 パン、2、2-ビス(o-(メタ)アクリロイルオキシ
 フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2、2-ビス(p
 -(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、
 2、2-ビス(m-(メタ)アクリロイルオキシフェニ
 ル)プロパン、2、2-ビス(o-(メタ)アクリロイ
 ルオキシフェニル)プロパン、1、4-ビス(2-(メ
 タ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)
 ベンゼン、1、3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオ
 キシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1、2-
 ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロ
 イソプロピル)ベンゼン、1、4-ビス(2-(メタ)
 アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1、3-
 ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)
 ベンゼン、1、2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオ
 キシイソプロピル)ベンゼンなどの架橋剤を単独でまた

10

10

20

20

30

30



4C

4C

50

ル) マレエート、i-プロピル(2-ヒドロキシエチル) マレエート、メチル(2-ヒドロキシプロピル) マレエート、エチル(2-ヒドロキシプロピル) マレエート、n-プロピル(2-ヒドロキシプロピル) マレエート、i-プロピル(2-ヒドロキシプロピル) マレエート、メチル(2-ヒドロキシブチル) マレエート、エチル(2-ヒドロキシブチル) マレエート、n-プロピル(2-ヒドロキシブチル) マレエート、i-プロピル(2-ヒドロキシブチル) マレエート、メチル(グリシジル) マレエート、エチル(グリシジル) マレエート、n-プロピル(グリシジル) マレエート、i-プロピル(グリシジル) マレエート、メチル(ジヒドロキシプロピル) マレエート、エチル(ジヒドロキシプロピル) マレエート、n-プロピル(ジヒドロキシプロピル) マレエート、i-プロピル(ジヒドロキシプロピル) マレエート、メチル(トリヒドロキシブチル) マレエート、エチル(トリヒドロキシブチル) マレエート、n-プロピル(トリヒドロキシブチル) マレエート、i-プロピル(トリヒドロキシブチル) マレエート、メチル(テトラヒドロキシペンチル) マレエート、エチル(テトラヒドロキシペンチル) マレエート、n-プロピル(テトラヒドロキシペンチル) マレエート、i-プロピル(テトラヒドロキシペンチル) マレエート、メチル(ペンタヒドロキシヘキシル) マレエート、エチル(ペンタヒドロキシヘキシル) マレエート、n-プロピル(ペンタヒドロキシヘキシル) マレエート、i-プロピル(ペンタヒドロキシヘキシル) マレエート、メチル(ヘキサヒドロキシヘプチル) マレエート、エチル(ヘキサヒドロキシヘプチル) マレエート、n-プロピル(ヘキサヒドロキシヘプチル) マレエート、i-プロピル(ヘキサヒドロキシヘプチル) マレエート; ジメチルフマレート、ジエチルフマレート、メチル(エチル) フマレート、メチル(n-プロピル) フマレート、エチル(n-プロピル) フマレート、メチル(i-プロピル) フマレート、エチル(i-プロピル) フマレート、メチル(2-ヒドロキシエチル) フマレート、エチル(2-ヒドロキシエチル) フマレート、n-プロピル(2-ヒドロキシエチル) フマレート、i-プロピル(2-ヒドロキシエチル) フマレート、メチル(2-ヒドロキシプロピル) フマレート、エチル(2-ヒドロキシプロピル) フマレート、n-プロピル(2-ヒドロキシプロピル) フマレート、i-プロピル(2-ヒドロキシプロピル) フマレート、メチル(2-ヒドロキシブチル) フマレート、エチル(2-ヒドロキシブチル) フマレート、n-プロピル(2-ヒドロキシブチル) フマレート、i-プロピル(2-ヒドロキシブチル) フマレート、メチル(グリシジル) フマレート、エチル(グリシジル) フマレート、n-プロピル(グリシジル) フマレート、i-プロピル(グリシジル) フマレート、メチル(ジヒドロキシプロピル) フマレート、エチル(ジヒドロキシプロピル) フ

13

マレート、*n*-プロピル(ジヒドロキシプロピル)フマレート、*i*-プロピル(ジヒドロキシプロピル)フマレート、メチル(トリヒドロキシブチル)フマレート、エチル(トリヒドロキシブチル)フマレート、*n*-プロピル(トリヒドロキシブチル)フマレート、*i*-プロピル(トリヒドロキシブチル)フマレート、メチル(テトラヒドロキシペンチル)フマレート、エチル(テトラヒドロキシペンチル)フマレート、*n*-プロピル(テトラヒドロキシペンチル)フマレート、*i*-プロピル(テトラヒドロキシペンチル)フマレート、メチル(ペンタヒドロキシヘキシル)フマレート、エチル(ペンタヒドロキシヘキシル)フマレート、*n*-プロピル(ペンタヒドロキシヘキシル)フマレート、*i*-プロピル(ペンタヒドロキシヘキシル)フマレート、メチル(ヘキサヒドロキシヘプチル)フマレート、エチル(ヘキサヒドロキシヘプチル)フマレート、*n*-プロピル(ヘキサヒドロキシヘプチル)フマレート、*i*-プロピル(ヘキサヒドロキシヘプチル)フマレートなどがあげられ、これらのマレエートおよびフマレートは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0041】また、前記一般式(V)で表わされるマレエートおよびフマレート以外のマレエートまたはフマレートとしては、たとえばジ-*i*-プロピルマレエート、ジ-*n*-ブチルマレエートなどのジアルキルマレエート；ジ(メトキシエチル)マレエート、ジ(メトキシエトキシエチル)マレエート、ジ(メトキシエトキシエトキシエチル)マレエートなどのジ(アルキルオリゴオキシエチレン)マレエート；ジ-*i*-プロピルフマレート、ジ-*n*-ブチルフマレートなどのジアルキルフマレート；ジ(メトキシエチル)フマレート、ジ(メトキシエトキシエチル)フマレート、ジ(メトキシエトキシエトキシエチル)フマレートなどのジ(アルキルオリゴオキシエチレン)フマレート；メトキシエチル(トリフルオロエチル)フマレート、メトキシエトキシエチル(トリフルオロエチル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(トリフルオロエチル)フマレート、メチル(トリフルオロエチル)フマレート、エチル(トリフルオロエチル)フマレート、イソプロピル(トリフルオロエチル)フマレートなどのフッ素含有フマレート；メチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、エチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、イソプロピル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、メチル(ペンタメチルジシロキサニルプロピル)フマレート、エチル(ペンタメチルジシロキサニルプロピル)フマレート、イソプロピル(ペンタメチルジシロキサニルプロピル)フマレート、メチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、エチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、イソプロピル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、エチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、イソプロピル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、メトキシエトキシエチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、メトキシエチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエトキシエチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレートなどのシリコン含有フマレート；モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノイソプロピルフマレート、モノ-*n*-ブチルフマレートなどのモノアルキルフマレートなどがあげられ、これらのマレエートおよびフマレートは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

10

20

30

40

50

14

ロピル)フマレート、メチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、エチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、イソプロピル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、メトキシエトキシエチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(トリメチルシリルプロピル)フマレート、メトキシエチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエトキシエチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(テトラメチル(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレート、メトキシエトキシエトキシエチル(トリメチルビス(トリメチルシロキシ)ジシロキサニル)プロピル)フマレートなどのシリコン含有フマレート；モノメチルフマレート、モノエチルフマレート、モノイソプロピルフマレート、モノ-*n*-ブチルフマレートなどのモノアルキルフマレートなどがあげられ、これらのマレエートおよびフマレートは単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。

【0042】前記マレエートまたはフマレートの配合量は、あまりにも少ないばあいには、えられるコンタクトレンズが脆くなる傾向があり、またあまりにも多いばあいには、相対的に前記含フッ素シリコンの配合量が少なくなり、コンタクトレンズの高酸素透過性が望めなくなる傾向があるので、全共重合成分100部に対して5~60部、なかんづく10~30部であることが好ましい。

【0043】前記一般式(1)で表わされる含フッ素シリコンを必須成分とした共重合成分は、あらかじめ各成分の所望量を調整し、これにラジカル重合開始剤を添加して通常の方法で重合することにより、共重合体とすることができる。

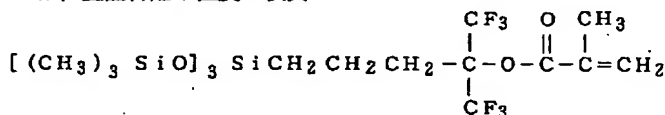
【0044】前記通常の方法とは、たとえばラジカル重合開始剤を配合したのち、室温~約130℃の温度範囲で徐々に加熱するか、マイクロ波、紫外線、放射線(γ線)などの電磁波を照射して行なう方法である。加熱重合させるばあいには、段階的に昇温させてもよい。重合は塊状重合法によってなされてもよいし、溶媒などを用いた溶液重合法によってなされてもよく、またその他の方法によってなされてもよい。

【0045】前記ラジカル重合開始剤の具体例としては、たとえばアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、*tert*-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイド

ロパーオキサイドなどがあげられ、これらラジカル重合開始剤は単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。なお、光線などを利用して重合させるばあいには、光重合開始剤や増感剤をさらに添加することが好ましい。前記重合開始剤や増感剤の配合量は、全共重成分100部に対して0.001~2部、なかんづく0.01~1部であることが好ましい。

【0046】本発明において、コンタクトレンズに成形する方法としては、当業者が通常行なっている成形方法を採用することができる。かかる成形方法としては、たとえば切削加工法や鋳型（モールド）法などがある。切削加工法とは、重合を適当な型または容器中で行ない、たとえば棒状、ブロック状、板状などの素材（重合体）をえたのち、切削加工、研磨加工などの機械的加工により所望の形状に加工する方法である。また鋳型法とは、所望のコンタクトレンズの形状に対応した型を用意し、この型のなかで前記共重成分の重合を行なって成形物をえ、必要に応じて機械的に仕上げ加工を施す方法である。

【0047】本発明においては、室温付近の温度で軟質*



【0052】で表わされる含フッ素シリコン（以下、Si6FMAという）、トリス（トリメチルシロキシ）シリプロピルメタクリレート（以下、SiMAという）、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（以下、6FPという）、メチルメタクリレート（以下、MMAという）、エチレングリコールジメタクリレート（以下、EDMAという）、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）（以下、V-65という）を調製した。

【0053】前記成分を均一な組成となるように混合したのち、これを内径15mm、深さ500mmの管状のガラス製成型に注入し、該成型型を水温30℃で24時間、水温40℃で16時間、ついで水温50℃で5時間水浴にて重合させた。

【0054】重合反応終了後、成型型を水浴から取り出し、循環式乾燥機内に移し、50℃で5時間加熱し、昇温勾配10℃/1.5時間で120℃まで昇温し、ついで120℃で3時間加熱したのち、室温にまで自然冷却し、えられたコンタクトレンズ材料を成型型から取り出した。

【0055】えられたコンタクトレンズ材料を所望の厚さに切削し、研磨を施して試験片を作製した。

【0056】えられた試験片の物性として、ショアーD硬度、屈折率および酸素透過係数をそれぞれ以下の方法にしたがって調べた。その結果を表1に示す。

【0057】また、厚さ0.5mmの研磨された試験片

*なソフトコンタクトレンズをうるばあいには、一般に鋳型法による成形方法が好適である。鋳型法としては、スピンキャスト法やスタティックキャスト法などが知られている。

【0048】また、これらの方法とは別に、たとえば軟質材料に硬質ポリマーを与えるモノマーを含浸させ、しかるのちに該モノマーを重合せしめ、全体を硬化して切削加工を施し、所望の形状に加工した成形品から硬質ポリマーを除去し、軟質材料からなるコンタクトレンズをうる方法（特開昭62-2780241号公報、特開平1-11854号公報）なども本発明において好適に用いることができる。

【0049】つきに本発明のコンタクトレンズを実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【0050】実施例1~2および比較例1~2

表1に示した組成となるように、式：

【0051】

【化7】

を洗浄、乾燥したのち、緩衝液で希釈した0.5%オリブオイルエマルジョンに該試験片を浸漬させ、37℃で5時間振とうした。そして、エタノール/エーテル溶液で抽出したのち発色させ、分光光度計U-3200（（株）日立製作所製）を用いて、蒸留水を対照として540nmの波長で吸光度を測定したところ、試験片の表面に汚れの付着が認められず、該試験片が耐汚染性にすぐれたものであることがわかった。

【0058】（ショアーD硬度）

（株）テクロック製のデュロメーターGS-702を用い、25℃、50%RH（相対湿度、以下同様）の恒温恒湿室内で、直径12.7mm、厚さ4.0mmの試験片について測定した。

【0059】（屈折率）

（株）アタゴ製のアッペ屈折率計1-Tを用い、温度25℃の条件下で屈折率（単位なし）を測定した。

【0060】なお、試験片の直径および厚さは、実施例1~2および比較例1~2については直径10mm、厚さ4mm、実施例3~7および比較例3~4については直径12mm、厚さ0.2mmとなるように調整した。

【0061】（酸素透過係数）厚さ0.2mmのフィルム状試験片について、理科精機工業（株）製の製料研式フィルム酸素透過率計を用い、35℃の生理食塩水中にて酸素透過係数を測定した。単位は（cm³/sec）・（ml O₂/ml×mmHg）である。

【0062】なお、表1および表3中の酸素透過係数の

値は、本来の酸素透過係数の値に 10^{11} を乗じた数値で *【0063】
ある。 * 【表1】

表 1

実施例 番号	共重合成成分(部)						物性		
	Si6FMA	SiMA	6FP	MMA	EDMA	V-65	ショア-D 硬度	屈折率	酸素透 過係数
1	70	-	-	18	12	0.1	80	1.443	87
2	54	-	23	14	9	0.1	81	1.420	90
比較例1	-	63	-	22	15	0.1	80	1.461	70
2	-	46	26	17	11	0.1	81	1.440	72

【0064】表1に示された結果から、実施例1~2でえられた試験片は、いずれもショア-D硬度、屈折率および酸素透過係数にすぐれたものであることがわかる。

【0065】また、実施例1と比較例2の結果を対比して明らかなように、実施例1のように1分子中にフッ素およびシリコンを含有した含フッ素シリコンを用いたばあいには、フッ素含有モノマーとシリコン含有モノマーとを併用したばあい(比較例2)よりも、酸素透過係数が格段に大きくなることがわかる。

【0066】実施例3~7および比較例3~4

実施例1~2において、各成分を表2に示すように変更したほかは、実施例1~2と同様にしてコンタクトレンズ材料を成形し、ついで試験片を作製した。

【0067】えられた試験片の物性として、屈折率および酸素透過係数を実施例1~2と同様にして測定し、また含水率、ゴム硬度、突抜強度および伸び率をそれぞれ以下の方法にしたがって調べた。その結果を表3に示す。

【0068】また、含水状態にある厚さ0.5mmの試験片を0.2%ラウリン酸水溶液に浸漬させ、50℃で10分間攪拌した。これを蒸留水で洗浄して乾燥させたのち、その表面を目視にて観察した結果、試験片の表面に汚れの付着が認められず、該試験片が耐汚染性にすぐれたものであることがわかった。

【0069】(含水率)試験片(切削時の厚さ:4mm)について、次式にしたがって含水率(重量%)を測定した。

【0070】

$$\text{含水率(重量\%)} = [(W - W_0) / W] \times 100$$

式中、Wは平衡含水状態での試験片の重量(g)、W₀は乾燥状態での試験片の重量(g)を示す。

【0071】(ゴム硬度)直径12.7mm、厚さ5mmの両平面が平滑に仕上げられた円柱上の試料を室温にて0.9%食塩水中に約2週間浸漬したのち、JISK 6301(加硫ゴム物理試験方法)のスプリング式硬さ試験(A型)に準拠してゴム硬度を測定した。

【0072】(強度)

(a) 突抜強度

突抜強度試験機を用いて試験片の中央部へ直径1/16インチの押圧針をあて、試験片の破断時の荷重(g)を測定した。ただし、表3中の値は試験片の厚さを0.2mmとして換算した値である。

【0073】(b) 伸び率

前記荷重(g)の測定時において、試験片の破断時の伸び率(%)を測定した。

【0074】なお、表2中の略号は、以下のことを意味する。

【0075】DMAA : N,N-ジメチルアクリルアミド

N-VP : N-ビニル-2-ピロリドン

3MSiSt : トリメチルシリルスチレン

SiSt : トリス(トリメチルシロキシ)シリルスチレン

L-MA : ラウリルメタクリレート

3FE : トリフルオロエチルメタクリレート

AMA : アリルメタクリレート

【0076】

【表2】

表 2

実施例 番 号	共 重 合 成 分 (部)												
	Si6F MA	DMAA	N - VP	SiMA	3MSi St	SiSt	6FP	EDMA	HEMA	L - MA	3FE	AMA	V - 65
3	40	50	-	10	-	-	-	0.5	-	-	-	-	0.1
4	40	50	-	-	10	-	-	0.5	-	-	-	-	0.1
5	40	50	-	-	-	10	-	0.5	-	-	-	-	0.1
6	40	50	-	-	-	-	10	0.5	-	-	-	-	0.1
7	40	30	20	-	-	-	10	0.5	-	-	-	-	0.1
比較例													
3	-	48.5	-	-	-	-	-	-	11	35	5	0.5	0.1
4	-	43	-	-	-	-	-	-	12	50	4.5	0.5	0.1

【0077】

* * 【表3】

表 3

実施例 番 号	物 性					
	屈折率	酸素透過係数	含水率(重量%)	ゴム硬度	突抜強度(g)	伸び率(%)
3	1.407	63	45	36	142	99
4	1.410	51	47	50	322	63
5	1.415	65	40	50	319	73
6	1.401	50	47	42	182	94
7	1.404	53	45	51	301	67
比較例						
3	1.421	25	46	46	466	109
4	1.429	24	41	48	632	129

【0078】表3に示された結果から、実施例3～7でえられたものは、比較例3～4でえられたものと対比して、ほぼ同程度の含水率を有するばあいであっても、酸素透過係数が格段に大きいことがわかる。

【0079】

※40

※【発明の効果】本発明のコンタクトレンズは、酸素透過性が高く、耐汚染性にすぐれたものであるので、ソフトコンタクトレンズをはじめ、ハードコンタクトレンズとしても好適に使用しうるものである。

【手続補正書】

【提出日】平成6年8月10日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】また、えられるコンタクトレンズに向上し

た機械的強度と耐久性を付与させるばあいには、他の共重合成分として、たとえばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、ビニル(メタ)アクリレ

ート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、メタクリロイルオキシエチルアクリレート、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、アジピン酸ジアリル、トリアリルイソシアヌレート、 α -メチレン-N-ビニルピロリドン、4-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、3-ビニルベンジル(メタ)アクリレート、2,2-ビス(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(p-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(m-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(o-(メタ)アクリロイルオキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)*

*ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,3-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,2-ビス(2-(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル)ベンゼンなどの架橋剤を単独でまたは2種以上を混合して用いることができる。前記架橋剤の配合量は、全共重合成分100部に対して0.01~12部、なかんづく0.05~8部であることが好ましい。かかる架橋剤の配合量は、前記下限値よりも少ないばあいには、該架橋剤を配合した効果が充分に発現されなくなる傾向があり、また前記上限値をこえるばあいには、えられるコンタクトレンズが脆くなる傾向がある。

フロントページの続き

(72)発明者 樽見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内